

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/093139 A1

(51) 国際特許分類: D01F 2/28, D06M 11/05,
D04B 1/14, D03D 15/00 // D06M 101:08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005320

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 24 日 (24.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-091137 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666
東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宝田 博美 (TAKARADA, Hiromi) [JP/JP]; 〒4110033 静岡県三島市文教町 2-2 4-3 2 Shizuoka (JP). 荒西 義高 (ARANISHI, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒2540043 神奈川県平塚市紅谷町 9-1-4 0 1 Kanagawa (JP). 三原 証子 (MIHARA, Shoko) [JP/JP]; 〒4110033 静岡県三島市文教町 2-2 1-3 5 Shizuoka (JP).

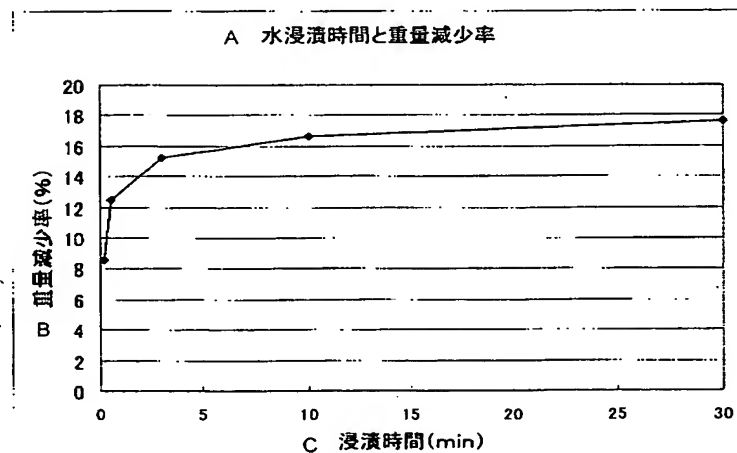
(74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社知的財産部内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: FABRIC FOR CLOTHING AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 衣料用布帛およびその製造方法



A... RELATIONSHIP BETWEEN WATER IMMERSION
TIME AND PERCENTAGE LOSS OF WEIGHT
B... PERCENTAGE LOSS OF WEIGHT (%)
C... IMMERSION TIME (min)

(57) Abstract: A fabric which comprises cellulose-mixed ester fibers having adequate values of strength, fiber diameter, evenness of fineness, and Tg. Fibers comprising 80-95 wt.% cellulose-mixed ester and 5-20 wt.% at least one compound, as a water-soluble plasticizer, selected from the group consisting of specific polyethylene glycol, polypropylene glycol, poly(ethylene/propylene) glycol, and terminal-blocked polymers derived from these are subjected to a treatment with an aqueous system to remove the water-soluble plasticizer. Thus, a fabric is obtained which has improved heat resistance and strength and has excellent aesthetic properties because of its colorability and even fineness.

[続葉有]



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 適切な強度と繊維直径、織度の均一性、およびT_gを有するセルロース混合エステル繊維を含有する布帛を用いる。また、セルロース混合エステル80~95重量%と、水溶性可塑剤として特定のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレン-プロピレン)グリコールおよびこれらの末端封鎖ポリマーからなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を5~20重量%含んでなる繊維から、水系処理により上記の水溶性可塑剤を除去することにより、耐熱性および強度を向上させ、また発色性と均一な織度による審美性に優れた布帛を得る。

10/594142

明 細 書

衣料用布帛およびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、セルロース混合エステル繊維を少なくとも一部に含有する衣料用布帛およびその製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] セルロースやセルロースエステル、セルロースエーテル等のセルロース誘導体は、地球上で最も大量に生産されるバイオマス系材料として、また、環境中にて生分解可能な材料として、昨今、大きな注目を集めつつある。現在、商業的に利用されているセルロースエステルの代表例としては、セルロースアセテートがあり、煙草フィルターや衣料用繊維として古くから用いられている。また、他に、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートおよびセルロースアセテートフタレート等が挙げられ、これらはプラスチック、フィルターおよび塗料など幅広い分野に利用されている。
- [0003] セルロースの繊維としての利用に関しては、自然界中で産生する綿や麻などの短繊維をそのまま紡績して使用することが古くから行われてきた。短繊維ではなく、フィラメント材料を得る手段としては、レーヨンのように、セルロースを二硫化炭素等の特殊な溶媒系で溶解させる湿式紡糸法や、セルロースアセテートのようにセルロースを誘導体化して、塩化メチレンやアセトン等の有機溶媒に溶解させた後、この溶媒を蒸発させながら紡糸する乾式紡糸法の他に、セルロースアセテートにポリエチレングリコールのような水溶性可塑剤を多量に配合して熔融紡糸を行い、濾過薄膜として利用される中空糸用の繊維を製造する手段が開示されている(特許文献1参照)。しかしながら、この後者の方法では、紡糸の際の断糸率が高く、低い紡糸ドラフトでないと熔融紡糸は困難であるため、通常衣料に用いられるような繊度の繊維は得られず、また、一般に濾過膜用中空糸に用いるような太繊度の糸であれば、その用途に用いる分には問題はないが、糸強度が極めて低いために、布帛化して用いようとすると、ごわごわとして柔軟性がないうえにすぐ破れるなど、細繊度と強度の両方が要求され

る衣料などの一般分野に用いることは極めて困難である。

[0004] 濾過用中空糸に用いられるアセテートに20%以上の多量の可塑剤を添加して得られる糸は、その後、水処理やアルカリ処理により微多孔を生じさせる。しかしながら、多数の微多孔はさらに繊維の強度を低下させる上に、擦れによる白化や堅牢度低下を生じやすいため、その点でも着用により常に外力を受ける衣料などに用いることは不可能であった。

[0005] 一方、乾式紡糸によるセルロースアセテートは、紡出直後に繊維内部の溶剤が蒸発することにより、繊維が著しく変形し、不定形断面が得られることが一般的である。これによりアセテート織物は、ポリエステルなどの、熔融紡糸で得られる繊維断面の制御された均一な繊維からなる織物に比べて、表面品位にムラ感が強く、均一感に欠けるという欠点がある。

[0006] また、セルロースエステルの紡糸方法としてメルトブローを用いることにより、細繊維の紡糸が可能であることが開示されている(特許文献2参照)。しかしながら、メルトブローで得られる繊維構造物は産業用不織布としては多く用いられるが、織物や編物に成形することは出来ないため、本質的に用途が非常に限られるものであった。また、メルトブロー法は、本質的に繊維径を揃えることが困難で、繊維度のバラツキを示す繊維度CVが30〜40%程度が一般的であり、単繊維の太さに非常にバラツキが大きい。

[0007] このように繊維断面や繊維度バラツキが大きい糸を用いた繊維構造物は、表面の反射からなる光沢感や染色された色に均一感が得られにくく、ムラ感が大きいという欠点を有する。

[0008] また、セルロース混合エステルと、セルロース混合エステルに相溶する可塑剤を特定割合で混練した組成物を用いると、熔融紡糸法によって従来衣料用に用いられてきたような細く繊維度の揃った糸を生産性良く得られることが知られている。(特許文献3参照)

しかしながらその一方で、可塑剤を含有するセルロース混合エステルは、ガラス転移点T_gが低いために、日常衣料に用いるには耐熱温度が低く、アイロン等で加熱した場合、容易に融着を起こしやすいという問題があった。また、可塑剤を含有してい

るため繊維の強度が低く、その結果該繊維を用いてなる布帛を衣料用に用いようとしても、強力が低く引き裂けやすいのが現状であった。

[0009] 衣料用の布帛として要求される性質は、素材としての審美性と風合い、そして使用に耐えうる強力や耐熱性といった基本物性の両方を満たしていることが重要である。

[0010] したがって、バイオマス系材料であるセルロースを原料として、環境に有害な溶剤を用いない熔融紡糸法を用いて、一般衣料に用いることの出来る耐熱性と糸物性、審美性の良好な布帛を容易に得ることは難しい状況であった。

特許文献1:特開昭51-70316号公報

特許文献2:特表平11-506175号公報

特許文献3:特開2004-182979号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の課題は、上記のような問題点を克服し、耐熱性に優れかつ強度その他物性が改善された、衣料用に適したセルロース混合エステル繊維を含有する布帛およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は上述した課題を解決しようとするものであり、本発明の衣料用布帛は、ガラス転移温度 T_g が 160°C 以上であり、強度が $1.3\sim 4\text{cN/dtex}$ であるセルロース混合エステル繊維を少なくとも一部に含有する衣料用布帛である。また、その繊維の初期引張抵抗度が $30\sim 100\text{cN/dtex}$ であること、単糸繊度CVが10%以下であること、平均単繊維直径が $5\sim 50\mu\text{m}$ であること、繊維中の可塑剤の含有量がセルロース混合エステル繊維重量の0-1.0重量%であること、該セルロース混合エステルの1グルコースあたりのアシル基部分の総分子量が120-140であり、置換度が2.6-2.8であることが望ましい態様として含まれる。

[0013] また、本発明のセルロース混合エステル繊維を含有する布帛の製造方法は、セルロース混合エステル70-95重量%と、水溶性可塑剤5-20重量%を少なくとも含む組成物を、熔融紡糸法によって $5\sim 50\mu\text{m}$ の繊維とした後、布帛の形態に成形した後および/または成形する前の段階で、水系処理によって該可塑剤を繊維から溶出

することを特徴とするセルロース混合エステル繊維を少なくとも一部に含有する衣料用布帛の製造方法。

- [0014] 水溶性可塑剤としては、下記一般式(1)で示されるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレン-プロピレン)グリコールおよびこれらの末端封鎖ポリマーからなる群から選ばれた少なくとも1種であることができる。

- [0015]
$$R1-O-[(PO)_n / (EO)_m]-R2 \quad \cdots (1)$$

(式中、R1とR2は、H、アルキル基およびアシル基からなる群から選ばれた同一または異なる基を表す。nとmは、0以上100以下の整数であり、次式 $4 \leq n+m \leq 100$ を満足する。／はランダム共重合またはブロック共重合した構造であることを示すが、nまたはmが0の場合にはホモポリマーを示す。Eは CH_2-CH_2 を表し、Pは $CHCH_3-CH_2$ を表す。)

また、本発明のセルロース混合エステル繊維を含有する布帛の製造方法においては、可塑剤を除去した後の繊維のガラス転移点Tgが可塑剤除去前に比べて60℃以上高くなること、可塑剤を除去した後の強度が可塑剤除去前に比べて0.2cN/dtex以上大きくなること、5分以内の水系処理によって繊維中の可塑剤含有量の70%以上を除去すること、精練剤を含有しない水系の処理液により可塑剤を除去した後に、精練剤を含有する処理液により処理を行うこと、および、繊維を布帛に形成した後、水系処理により可塑剤を除去することが、好ましい態様として含まれている。

発明の効果

- [0016] 本発明により、バイオマス系材料であるセルロースを原料とするセルロース混合エステルを主成分とする耐熱性を有する繊維を含有する衣料用布帛が得られる。Tgが高く、また、強度にも優れたセルロース混合エステル繊維を含有する布帛は、耐熱性が良好となり、てかりや融着を起こさず、衣料に用いることの出来る強力や、適度なハリコシといった物性を有し、また、良好な光沢や発色性、布帛表面の均一感による審美的付加価値と、吸放湿性などを併せ持つことが出来、特に光沢と鮮明性を活かしたファッション衣料分野に好適に用いることができる。また、本発明による製造方法によれば、環境に影響を与えない熔融紡糸により得られた高品質の糸を用い、また高次加工工程の中で容易に可塑剤を溶出出来ることにより、耐熱性の良好なセルロース

混合エステル繊維を含有する布帛を容易に得ることが出来るため、ファッション衣料産業に与える影響は大きい。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本発明の実施例4で得られた編物について、水処理前後の重量の変化を調べた結果を示すグラフであり水処理によって溶出する可塑剤の溶出量を表す。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明の衣料用布帛は、セルロース混合エステルを主成分とする繊維を少なくとも一部に含有するものである。セルロース混合エステル繊維を布帛構成中に含むことで、布帛の吸湿性、発色性、光沢の均一性に優れ、かつ機械的特性の良好な衣料用布帛が得られる。

[0019] 次に、本発明の衣料用布帛に用いるセルロース混合エステル繊維および該セルロース混合エステル繊維を少なくとも一部に含有する布帛について説明する。

[0020] 本発明におけるセルロース混合エステルとは、セルロースの水酸基が、2種類以上のアシル基によってエステル化されているものを言う。セルロース混合エステルの製造方法に関しては、従来公知の方法によって行えばよく、特に限定されない。

[0021] 本発明で採用しうる具体的なセルロース混合エステルの例としては、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートカプロネート、セルロースアセテートカプリレート、セルロースアセテートラウレート、セルロースアセテートパルミテート、セルロースアセテートステアレート、セルロースアセテートオレート、セルロースアセテートフタレート、セルロースプロピオネートブチレートなどがあげられる。中でも、製造が容易なことおよび耐熱性が優れていることから、本発明のセルロース混合エステルとしては、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートから選ばれる少なくとも1種であることが好適に採用できる。

[0022] 該セルロース混合エステルの置換度は、2.6以上であれば湿潤時の強度が低下しにくいため好ましい。2.8以下であれば適度な吸湿性を有するため、好ましい。

[0023] また、セルロース混合エステルの置換基の種類と比率は特に限定されないが、グルコース単位あたりのアシル基の総分子量が、繊維の親水性と疎水性に影響を及ぼす。例えば分子量43のアセチル基の置換度が2.0で分子量57のプロピオニル基の置

換度が0.7、残り0.3が置換されず水酸基のままである場合、置換基の総分子量は126である。この置換基総分子量が140より小さいと、セルロース混合エステルの疎水性が高すぎないため、繊維に適度の吸湿性があり、またTgが高くなるため、耐熱性が向上する。

[0024] 例えば、セルロース混合エステル繊維が20℃、65%RHにおいて4〜6%の吸湿性を示すことにより、これを布帛の重量の50重量%以上あるいは布帛に対し100重量%用いることで、衣料として適度な吸湿性を布帛に付与することが出来る。

[0025] また、置換基総分子量が120より大きければ、水による膨潤と乾燥による収縮という挙動が抑えられるため、布帛としたときの形態安定性が向上するのである。さらに好ましくは120〜135の範囲であればよい。

[0026] 本発明のセルロース混合エステル繊維は、ガラス転移温度Tgが160℃以上であることが重要である。Tgが160℃以上であれば、セルロース混合エステル繊維を含有する布帛が、アイロンなどによって熱圧した場合にもテカリや融着を生じず、衣料用布帛として十分な耐熱性を有するものとなる。布帛の耐熱性の観点から、セルロース混合エステル繊維のガラス転移温度Tgは、好ましくは170℃以上であり、最も好ましくは180℃以上である。

[0027] 本発明のセルロース混合エステル繊維は、強度が1.3〜4cN/dtexであることが重要である。強度が1.3cN/dtex以上であれば、セルロース混合エステル繊維を含有する布帛の引裂強力が十分に優れたものとなる。強度は高ければ高いほど好ましいが、4cN/dtexを超える強度とすることは現時点では困難である。繊維の強度は1.5cN/dtex以上であることがより好ましく、1.7cN/dtex以上であることが最も好ましい。

[0028] 本発明のセルロース混合エステル繊維の初期引張抵抗度は、30〜100cN/dtexであることが好ましい。30cN/dtex以上であれば、セルロース混合エステル繊維を含有する布帛の風合いが、ハリコシを有するものとなり、100cN/dtex以下であれば、セルロース混合エステル繊維を含有する布帛の風合いが適度な柔らかさを有するものとなる。衣料用布帛としての柔軟かつハリコシのある風合いの観点からは、セルロース混合エステル繊維の初期引張抵抗度は35〜90cN/dtxであることがより

好ましく、40〜80cN/dtexであることが最も好ましい。

[0029] 本発明のセルロース混合エステル繊維の平均繊維直径は、5〜50 μm であることが好ましい。本発明において平均繊維直径は、20本の繊維の側面を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、繊維軸直角方向の繊維の幅を実測した平均値により得られる。セルロース混合エステルを含有する布帛の風合いの観点から、平均直径が5 μm 以上であれば、布帛として適度な厚みが生まれるため好ましい。50 μm 以下であれば、柔軟な布帛が得られるため好ましい。布帛の風合いの観点からは、セルロース混合エステルの平均繊維直径は、さらに好ましくは10〜45 μm であり、最も好ましくは、15〜40 μm である。

[0030] 本発明のセルロース混合エステル繊維の単糸繊度CV(変動係数)は10%以下であることが好ましい。繊度CVは、マルチフィラメントを構成する単糸1本1本の繊度バラツキを示す一般的に用いられるパラメーターであり、繊維の側面を電子顕微鏡で観察し、その繊維軸直角方向の繊維の幅を実測して得られる単繊維直径の標準偏差と平均値から次式2によって求めることが出来る。

[0031] 繊度CV(%) = 単繊維直径の標準偏差 / 単繊維直径の平均値 (式2)

例えば一般的な熔融紡糸法からなるポリエチレンテレフタレート繊維では5%以下であるのに対し、メルトブロー方式からなる繊維であれば、繊度CVは大きく、30〜40%が一般的である。

[0032] 本発明においては、単糸繊度のバラツキが小さく、単糸繊度CVが10%以下であれば、布帛を構成したときの表面に均一感があり、光沢と色にムラがないため、衣料用布帛として好ましい美しい外観を呈することができる。

[0033] また、本発明においてセルロース混合エステル繊維は、実質的に空孔を生じていないことが好ましい。本発明において空孔とは、繊維内部に長径が0.01〜2 μm の空洞がある状態を意味する。本発明では、20本の繊維の断面を電子顕微鏡で観察した際に、このような空孔が、繊維内部に5個以上存在しない場合、繊維内部が実質的に均一で空孔がない状態であると言う。濾過用中空糸のように可塑剤を除去することによって非常に多数の空孔を生じる場合は、濾過用途としては優れているものの、その空孔の大きさや数量によっては強度が低下したり摩擦に弱い性質になるが、本

発明においては空孔を生じないため、布帛の摩擦強度も高く、品位が悪化しにくい。

- [0034] 本発明の衣料用布帛は、本発明の効果を損なわないため、セルロース混合エステル繊維が布帛全体に対して50重量%以上となっていることが好ましい。布帛中にセルロース混合エステル繊維が50重量%以上含有されていれば、鮮明性、発色性に優れ、また、糸質が均一であるために表面の光沢感や色が均一で美しく、衣料用布帛として優れた審美性を有するものとなる。さらに、セルロース混合エステル繊維は、衣料として必要な強度や耐熱性、吸湿性、寸法安定性を有し、また、適度なハリコシにより、優れた風合いを有する衣料用に適した布帛となる。
- [0035] また、ポリエステル繊維と本発明のセルロース混合エステル繊維を複合した布帛とした場合には、ポリエステルの欠点を補って良好な吸湿性や発色性を持つ布帛が得られる。例えば、セルロース混合エステルを50重量%、ポリエステルの50重量%含有する布帛であれば、吸湿率は20℃、65%RHで2%以上得られ、また黒発色性や鮮明性も向上する。また、寸法安定性が高いため、衣料用布帛としての性能が良好である。
- [0036] あるいは、綿糸と本発明のセルロース混合エステル繊維を複合すれば、綿の持つ吸湿性に加え、形態安定性と速乾性が付与され、適度な光沢感も得られるため、ファッション性と機能性を併せ持つ衣料用布帛を得ることができる。
- [0037] 次に、本発明のセルロース混合エステル繊維を少なくとも一部に含有する衣料用布帛の製造方法について説明する。
- [0038] 本発明のセルロース混合エステル繊維を製造するためには、セルロース混合エステル70〜95重量%と、水溶性可塑剤5〜20重量%を少なくとも含む組成物を、熔融紡糸法によって繊維化することができる。
- [0039] ここで、セルロース混合エステルは、組成物全体の70〜95重量%である。70重量%以上とすることで繊維における強度を受け持つ成分が多くなり、熔融紡糸の際に糸切れ等のトラブル等を回避することができる。一方、95重量%以下とすることによって組成物の熱流動性が良好となり、熔融紡糸における製糸性が良好となる。セルロース混合エステルの組成物全体に対する含有量は、より好ましくは75〜90重量%であり、最も好ましくは80〜85%である。

[0040] 一方、上記のセルロース混合エステルは単独では熱流動性が低く、熔融紡糸を行うことは困難である。組成物の熱流動性を高めるために可塑剤を添加して熔融紡糸を行うことが行われるが、可塑剤を含有するセルロース混合エステルはガラス転移温度が100℃程度まで低下してしまい、そのまま布帛内に用いた場合には熱軟化によるトラブルを生じることとなる。本発明においては、最終的な布帛の状態となった段階におけるセルロース混合エステル繊維のガラス転移温度 T_g が160℃以上でなければならないため、可塑剤としては水系処理によって容易に溶脱が可能な水溶性の化合物あることが重要である。ここで水溶性とは、20℃の温度の水に1重量%以上溶解することをいう。特に水溶性が高く、20℃の温度の水に5重量%以上溶解する化合物は、繊維化した後に、水により容易に除去出来るため、本発明の効果を容易に得ることが出来る。

[0041] 本発明において、セルロース混合エステル組成物中の水溶性可塑剤の配合量は5〜20重量%が好ましい。水溶性可塑剤の配合量を20重量%以下とすることにより、熔融紡糸性が良好で紡糸断糸率が低下し、適切な繊度および強度の繊維が得られ、また、その後の水系処理による可塑剤除去時に、繊維内の空孔の発生がなく、均一な構造の繊維を得ることが可能となる。一方、水溶性可塑剤の配合量を5重量%以上とすることにより、熱流動性が良くなることで、紡糸温度を低くすることができ、組成物の熱分解が抑制されることから、得られる繊維の色調および機械的特性が良好になる。

[0042] 本発明における水溶性可塑剤の具体例としては、下記一般式(1)で表されるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレン-プロピレン)グリコールおよびそれらの末端封鎖ポリマーからなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物が上げられる。

[0043]
$$R1-O-[(PO)_n / (EO)_m]-R2 \quad \cdots (1)$$

(式中、 $R1$ と $R2$ は、 H 、アルキル基およびアシル基からなる群から選ばれた同一または異なる基を表す。 n と m は、0以上100以下の整数であり、次式 $4 \leq n+m \leq 100$ を満足する。 $/$ はランダム共重合またはブロック共重合した構造であることを示すが、 n または m が0の場合にはホモポリマーを示す。 E は CH_2-CH_2 を表し、 P は $CHCH_3-$

CH₂を表す。)

これらの可塑剤は、セルロース混合エステルとの相溶性に優れているため、熔融紡糸を行う際の組成物の熱流動性が顕著に良好となり、繊維からのブリードアウトなども起こらないため好適である。そして、本発明における水溶性可塑剤の分子量は、水溶性であれば特に限定されないが、200～1,000であることが好ましい。分子量をこの範囲とすることで、熔融紡糸を行う際の揮発が抑えられ、セルロース混合エステルとの相溶性も良好である。水溶性可塑剤の分子量は、さらに好ましくは300～800である。

[0044] 本発明で用いられるセルロース混合エステル組成物は、必要に応じて要求される性能を損なわない範囲内で、熱劣化防止用、着色防止用の安定剤として、エポキシ化合物、弱有機酸、ホスファイト、およびチオホスファイト等を単独または2種類以上混合して添加されてなるものであってもよい。また、その他有機酸系の生分解促進剤、滑剤、帯電防止剤、染料、顔料、潤滑剤、および艶消剤等の添加剤を配合されてなるものであることは何らさしつかえない。

[0045] 本発明で用いられるセルロース混合エステルと可塑剤および必要に応じてその他の添加物の混合に際しては、エクストルーダー、ニーダー、ロールミルおよびバンバリーミキサー等の通常使用されている公知の混合機を特に制限無く用いることができる。また、セルロース混合エステルと可塑剤を主成分とする組成物は、気泡の混入をできるだけ少なくするために、熔融紡糸機に供給する前にエクストルーダーを用いてペレット化しておくか、エクストルーダーが配管によって熔融紡糸機と結合されていることが望ましい。また、ペレット化した混合物は、熔融紡糸に先立ち、熔融時の加水分解や気泡の発生を防止するために、含水率を0.1重量%以下に乾燥することが好ましい。

[0046] 本発明で用いられるセルロース混合エステルと水溶性可塑剤を少なくとも含む組成物は、熱流動性が良好であるため、熔融紡糸法によって容易に繊維化し、セルロース混合エステル繊維を得ることができる。セルロース混合エステル繊維の熔融紡糸については、前記したセルロース混合エステル組成物を公知の熔融紡糸機を用いて行うことができる。例えば、セルロース混合エステル組成物を加熱熔融した後に、口

金から紡出し、この紡出糸を一定の回転速度で回転するゴデットローラーにて引取り、延伸しつつあるいは延伸することなくパッケージに巻取るものである。この方法によって熔融紡糸を行えば、繊維の形状と繊維の品質が均一な繊維を得ることができる。この際の紡糸温度は200℃～280℃が好ましく、さらに好ましくは200℃～270℃である。紡糸温度を200℃以上とすることにより、熔融粘度が低くなり、熔融紡糸性が向上する。また、紡糸温度を270℃以下にすることにより、セルロース混合エステル組成物の熱分解が抑制される。

[0047] 本発明においてセルロース混合エステル繊維は、前述のとおり単糸繊維CV(変動係数)は10%以下であることが好ましい。繊維CVは、マルチフィラメントを構成する単糸1本1本の繊維バラツキを示す一般的に用いられるパラメーターであり、本発明の布帛の製造方法においては、繊維内部から水溶性可塑剤を溶出させる工程があるため、単糸繊維のバラツキが大きい場合には、水溶性可塑剤の溶出にバラツキが生じてしまう。その結果、布帛の染色ムラや耐熱性のムラなどが生じてしまうこととなるため、繊維CV(%)は小さければ小さいほど好ましい。そのため単糸繊維CVが10%以下であることが好ましく、5%以下であればより好ましい。本発明においては、熔融したポリマーを口金から吐出したあと、ゴデットローラーで引き取る方式の熔融紡糸を用いることにより、均一な糸が得られ、繊維CVを10%以下にすることができる。

[0048] 本発明の布帛の製造方法においては、セルロース混合エステル繊維は、繊維化された後に、水系処理により可塑剤が除去されることが重要である。水系処理とは、繊維を水を主成分とする液中に浸漬することを意味し、その方法は特に限定されないが、紡出後の繊維を連続で水浴中に走行させても良いし、繊維をチーズに成形してバッチ式のチーズ染色機で処理してもよい。また、整経した後、あるいは布帛化した後に同様に連続またはバッチ式のビーム処理、または液流染色機などによるバッチ式の水系処理を行うことも出来る。

[0049] 水系処理を行う際に用いられる溶液は、水が主成分である液体であれば特に限定されるものではなく、単に水のみからなる液体であっても良いし、油剤やサイジング糊剤等を効率よく脱落させることを目的とした添加剤、例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ化合物や、非イオン系界面活性剤や陰イオン系界面活性剤

等の精練剤が添加された水を主成分とする液体であってもよい。

- [0050] 本発明において、可塑剤を含有した状態のセルロース混合エステル繊維は、親油性の高い界面活性剤を吸尽しやすい性質があるため、好ましくは、初めに精練剤を含有しない水系処理を行って水溶性可塑剤を除去した後に、改めて、精練剤を含む水系処理液で処理し油剤や糊剤を除去することが望ましい。
- [0051] また、水系処理の処理温度は15℃～80℃が好ましく、より好ましくは20℃～70℃である。処理温度が20℃以上であれば、可塑剤の除去が短時間で行うことができ、また、70℃以下であれば、繊維の光沢が失われないため好ましい。
- [0052] 水溶性可塑剤は一回の処理でセルロース混合エステル繊維中から全てを除去しても良いし、多段階に分けて、例えば、糸加工の段階で含有量の一部を除去し、さらに布帛化後の精練染色工程で残りの可塑剤を除去するという方法でも良い。また、可塑剤を除去する処理時間は、処理装置の方式や、糸、チーズあるいは織物という繊維構造物の形態によって異なり、装置の能力や作業性、コスト面から適宜決定することができる。処理時間は0.2秒という短時間から、1時間程度まで任意に実施出来るが、本発明の布帛に含有されるセルロース混合エステル繊維においては、平均直径5～50 μm 程度である場合、表面積が広く、水溶性可塑剤の除去は非常に速やかに行われ、どのような処理方式を用いても、通常5分以内に含有する量の70重量%以上は除去されるため好ましい。
- [0053] 本発明におけるセルロース混合エステル繊維は、可塑剤除去を行う前に比べて、ガラス転移点 T_g が高くなるという特徴を有する。可塑剤除去によるガラス転移点 T_g の上昇は、60℃以上あることが望ましい。ガラス転移点 T_g が60℃以上上昇すれば、可塑剤除去前は溶融紡糸が可能であり、可塑剤除去後は明らかに耐熱性が向上して、アイロンなどによる熱圧処理を行った場合の布帛表面のテカリや融着を抑えることができる。
- [0054] T_g を60℃以上上昇させるためには、可塑剤を十分に除去することが望ましい。可塑剤の含有量が少なくなるほど T_g は上昇し、可塑剤が1%以下であれば可塑剤を含有している状態に比べ、 T_g は60℃以上上昇する。
- [0055] 本発明においては、可塑剤を除去することにより、得られたセルロース混合エステ

ル繊維は、強度が 0.2cN/dtex 以上向上するという特徴を有する。上述のように可塑剤が完全にセルロース混合エステルに相溶しているため、可塑剤の溶出処理を行っても繊維内部に空孔を生じないこと、および、可塑剤を除去することで強度を受け持つ成分であるセルロース混合エステルの密度が高くなることが原因と考えられる。

- [0056] 本発明においては、可塑剤は水系処理により速やかに除去されるが、最終的に、布帛中の該セルロース混合エステル繊維に含まれる可塑剤の含有量は、セルロース混合エステル繊維重量の $0\sim 1.0$ 重量%であることが好ましい。
- [0057] 本発明の布帛の製造方法において、水溶性可塑剤を溶出する工程は、セルロース混合エステル系繊維を繊維化した後、布帛の形態に成形した後および／または成形する前の段階で、水系処理を行うことができる。
- [0058] 水系処理により可塑剤を除去する際には、繊維が緊張状態にあると、より強度が向上する。例えば、糸加工における液浴延伸やチーズ巻きにおいては、繊維に一定の張力をかけることが可能である。また、製織や製編によっても、繊維は互いの拘束により弱い張力が掛けられた状態となる。このような緊張状態で可塑剤を除去すると、繊維の強度はさらに向上する。水系処理を行うにあたって、繊維にかかる張力が 0.05cN/dtex 以上であれば、セルロース混合エステル繊維の強度がより向上し、また、 $A \times 0.7\text{cN/dtex}$ (ただし A = 可塑剤除去前の繊維の強度) 以下であれば、繊維が破断せずに処理することが可能である。繊維を布帛形成した後に、水系処理工程を通過させれば、扱いが容易で工程通過性が良いためコストアップも少なく、繊維を適切な弱い緊張下で処理することができる。
- [0059] セルロース混合エステル繊維からなる布帛を製編織する方法としては、公知の方法を用いることができる。具体的には、シャトル、レピア、エアジェットルームおよびウォータージェットルームなどの織機や、横編機、丸編機およびたて編機などの編機を目的に合わせて任意に用いることができる。また、他の繊維を用いて複合織編物とすることもできる。その場合、他の繊維と交撚、交織、交編、混紡等任意に行うことができる。
- [0060] 本発明のセルロース混合エステル繊維を含有する布帛は、可塑剤除去後、常法によって、染色や仕上げ加工等を行うことが可能である。本発明で得られるセルロース

混合エステル繊維を含有する布帛は、強度に優れることから、通常の布帛の高次加工に用いられる一般的な液流染色機、ウインス、ジッガーおよびビーム染色機などを適用出来る。また、可塑剤除去によって耐熱性が向上するために、精練後の中間セットや仕上げセットも可能であることから、衣料用素材としての風合いや品位を得ることが容易であるという特徴を有する。

実施例

[0061] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、セルロース混合エステルの置換度、熔融粘度、繊維の強度、初期引張抵抗度、繊維CV、繊維直径、Tgおよび熱変形性は以下の方法で評価した。

(1) セルロース混合エステルの置換度

乾燥したセルロース混合エステル0.9gを秤量し、アセトン35mlとジメチルスルホキシド15mlを加え溶解した後、さらにアセトン50mlを加えた。攪拌しながら0.5N-水酸化ナトリウム水溶液30mlを加え、2時間ケン化した。熱水50mlを加え、フラスコ側面を洗浄した後、フェノールフタレインを指示薬として0.5N-硫酸で滴定した。別に試料と同じ方法で空試験を行った。滴定が終了した溶液の上澄み液を100倍に希釈し、イオンクロマトグラフを用いて、有機酸の組成を測定した。測定結果とイオンクロマトグラフによる酸組成分析結果から、下記式により置換度を計算した。

$$[0062] \quad TA = (B - A) \times F / (1000 \times W)$$

$$DS_{ace} = (162.14 \times TA) /$$

$$[\{ 1 - (M_{wace} - (16.00 + 1.01)) \times TA \} + \{ 1 - (M_{wacy} - (16.00 + 1.01)) \times TA \} \times (Acy / Ace)]$$

$$DS_{acy} = DS_{ace} (Acy / Ace)$$

TA: 全有機酸量 (ml)

A: 試料滴定量 (ml)

B: 空試験滴定量 (ml)

F: 硫酸の力価

W: 試料重量 (g)

DSace:アセチル基の置換度

DSacy:プロピオニル基またはブチリル基の置換度

Mwace:酢酸の分子量

Mwacy:プロピオン酸または酪酸の分子量

Acy/Ace:酢酸(Ac)とプロピオン酸(Pr)または酪酸(Bt)とのモル比

162. 14:セルロースの繰返し単位の分子量

16. 00:酸素の原子量

1. 01:水素の原子量。

[0063] (2)強度および初期引張抵抗度

オリエンテック社製テンシロンUCT-100型を用い、試料長20cm、引張速度20mm/minの条件で引張試験を行って、最大荷重を示した点の応力を繊維の強度(cN/dtex)とした。また初期引張抵抗度(cN/dtex)は、JIS L 1013(1999年)(化学繊維フィラメント糸試験方法)8. 10(初期引張抵抗度)に基づいて算出した。

[0064] (3)重量減少率

60℃の温度の熱風乾燥機により、試料を3時間乾燥させた後秤量し、処理前後の重量減少量を処理前の重量に対して、百分率で示した。

[0065] (4)耐熱性

布帛をポリイミドシート(カプトン(登録商標)東レデュポン製)に挟み、10℃刻みで昇温した加熱プレス機で15秒間熱プレスを行い、布帛の変形状態を観察した。布帛の繊維が変形して、てかるまで温度を上げ、変形しない限界の温度を求めて、耐熱性を評価した。

[0066] (5)風合い

得られた布帛の風合いを官能検査によって評価した。衣料用として十分に柔らかく感じるものを3、やや硬いと感じるものを2、衣料として用いるには硬く感じるものを1とした。なお、3は好ましく、2は許容できる範囲であるが、1は問題がある。

[0067] (6)平均繊維直径

布帛中の20本のセルロース混合エステル繊維の側面を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、繊維軸直角方向の繊維の幅を実測した平均値により求めた。

[0068] (7) 繊維CV

上記の20本測定した繊維直径の標準偏差と平均値から、変動係数(CV)を次のように計算した。繊維CV(%) = (標準偏差 / 平均値 × 100)。

[0069] (8) T_g

繊維を室温から20℃/分の割合で昇温させ、示差走査熱量計にて発熱量を測定し、得られた吸熱曲線からガラス転移点T_gを求めた。

[0070] (9) 空孔の有無

繊維をエポキシ樹脂にて包埋固定後、クライオミクロームにより超薄切片を作成して、透過型電子顕微鏡で観察し、繊維内部において長径が0.01〜2 μmの空洞の有無を確認した。5個以上の空孔がある場合を空孔ありとした。

[0071] (実施例1)

セルロース(日本製紙(株)溶解パルプ、α-セルロース92wt%)100重量部に、酢酸240重量部とプロピオン酸67重量部を加え、50℃の温度で30分間混合した。得られた混合物を室温まで冷却した後、氷浴中で冷却した無水酢酸172重量部と無水プロピオン酸168重量部をエステル化剤として、硫酸4重量部をエステル化触媒として加えて、150分間攪拌を行い、エステル化反応を行った。エステル化反応において、40℃の温度を越えるときは、水浴で冷却した。反応後、反応停止剤として酢酸100重量部と水33重量部の混合溶液を20分間かけて添加して、過剰の無水物を加水分解した。その後、酢酸333重量部と水100重量部を加えて、80℃の温度で1時間加熱攪拌した。反応終了後、炭酸ナトリウム6重量部を含む水溶液を加えて、析出したセルロースエステルを濾別し、続いて水で洗浄した後、60℃の温度で4時間乾燥した。得られたセルロース混合エステルの置換度は2.6(アセチル基1.9、プロピオニル基0.7)、重量平均分子量は12.0万であった。置換度と置換基の割合から、1グルコース単位あたりのアシル基の総分子量は、あたりの122であった。

[0072] このセルロース混合エステル85重量%と平均分子量が800であるポリエチレングリコール15重量%を二軸エクストルーダーを用いて220℃の温度で混練し、5mm程度にカッティングしてセルロース脂肪酸エステル組成物ペレットを得た。

[0073] このペレットを80℃の温度で8時間の真空乾燥を行い、メルター温度250℃の温度

にて熔融させ、紡糸温度255℃の温度とした熔融紡糸パックへ導入して、吐出量15.0g/分の条件で、0.25mmφ-0.50mmLの口金孔を24ホール有した口金から紡出した。この紡出糸条を口金下に設置した加熱筒(長さ100mm)内部を通過させ(口金下温度240℃)、風速0.3m/秒のチムニー風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、1,500m/分で回転する第1ゴデットローラーにて引き取り、第1ゴデットローラーと同じ速度で回転する第2ゴデットローラーを介して、巻き取り張力が0.1cN/dtexとなる速度で回転するワインダーにて巻き取った。得られた繊維(100デシテックス-24フィラメント;単繊維繊度4.2デシテックス)の強度は1.4cN/dtexであった。

[0074] 得られた繊維を、糸張力15cNでチーズに巻き取り、チーズ染色機を用いて40℃の温度で5分間水洗し、可塑剤を除去した。可塑剤除去後は60℃の温度で乾燥させた。乾燥前後の重量減少率は14.5%であった。したがって添加した可塑剤の除去率は、96.7%、残った可塑剤の量は、繊維重量の0.5%である。また平均繊維直径を測定したところ、20μmであり、繊維直径から計算した繊度CVは、3%であった。強度は1.6cN/dtexと、可塑剤除去前に比べ向上していた。初期引張抵抗度は35cN/dtexであった。また、可塑剤除去後のTgを測定したところ、185℃であった。この繊維を用いて24ゲージの緯編機によりインターロック編地を作成した。

[0075] 編物の耐熱性を調べた結果を表1に示す。編物は170℃の温度でも熱融着せず、十分に柔軟性を保っていた。また、編物は非常に鮮明で繊維の光沢が揃って艶があり、美しいものであった。

(実施例2)

実施例1と同様のセルロース混合エステルと可塑剤からなる繊維(100T-24f)を経糸に、ポリエステル繊維(50T-22f)を緯糸に用いて、エアジェットルームで5枚朱子のサテン織物とした。

[0076] このサテン織物を60℃の水で5分間洗浄して可塑剤を除去し、さらに精練を行って、油剤などの汚れを除去した。この洗浄および精練によりサテン織物の重量は15.1%減少した。油剤の付与量は0.2%以上であることから、可塑剤は、14.9%以上減少しており、繊維中に残留している可塑剤量は0.1%未満であるといえる。

[0077] さらに、160℃の中間セットを行った後、液流染色機を用いて下記処方でPH5において、常法により染色を行った。

[0078] Cibacet Scarlet EL-F2G 0.5%owf

(チバスペシヤリティケミカルズ株式会社 製)

染色後は、下記条件でRC洗浄を行った。

[0079] 炭酸ナトリウム 1g/l

ハイドロサルファイト 2g/l

ソフタノールEP12030(日本触媒株式会社 製) 0.2g/l

さらに、乾燥後150℃の仕上げセットを行った。

[0080] このサテン織物中のセルロース混合エステル繊維の含有率は、66%であった。

[0081] 得られたサテン織物の経糸を取り出し、電子顕微鏡により繊維直径を計測したところ、セルロース混合エステル繊維の平均繊維直径は19 μ m、織度CVは3%であった。

[0082] また、Tgは185℃であった。さらに、糸物性を測定したところ、強度1.65cN/dtex、初期引張抵抗度は38cN/dtexであった。

[0083] 織物としての品位は、非常に光沢があつて鮮明性と均一感が高いものであり、ハリコシのある風合いであった。

[0084] さらに、この織物の経糸の引き裂き強力は1200gあつた。また20℃65%RHでの吸湿率を調べたところ3%あり、耐熱性は、180℃以上であったため、150～170℃設定のアイロンをかけても、テカリや融着は見られなかった。

[0085] (比較例1)

実施例1で作成した繊維について、可塑剤を除去しないままの状態です。インターロック編地を作成したものを比較例1とし、同様にして耐熱性を調べた。結果を表1に示す。この編物は、110℃の温度の処理により融着が発生し、一部変形してフィルム化していた。

[0086] 実施例1と比較例1の繊維について比較すると、可塑剤除去により、実施例1の繊維の強度は0.3cN/dtex向上し、ガラス転移点Tgも70℃上昇していた。また、実施例1、2と比較例1の繊維について、繊維断面を観察した。実施例1、2と比較例1

はともに丸断面で、繊維内部に空孔は認められなかった。結果を表1に示す。

[0087] (実施例3)

セルロース混合エステルとして、プロピオン酸の代わりに酪酸を用いて作成したセルロースアセテートブチレート90重量%と可塑剤としてポリオキシエチレンジステアレート10重量%を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ペレットを作成した。得られたペレットを実施例1と同様にして紡糸したところ、紡出糸の細化変形性は良好であり、口金には汚れは付着しなかった。また、紡出糸からの発煙は認められず、紡糸糸切れは認められなかった。本組成物の製糸性は非常に良好であった。得られた繊維は、強度が1.2cN/dtex、伸度が26%であった。

[0088] 得られた繊維を経緯に用いてレピア織機により平織物の生機を作成し、液流染色機により60℃10分間の水洗で可塑剤を除去し、さらに、炭酸ナトリウムと精練剤を含有する精練液で70℃10分間洗浄し、糊剤や油剤を除去した。精練後の強度は1.6cN/dtexであり、0.4cN/dtex向上していた。また、可塑剤溶出前後のTgを測定したところ、溶出前は113℃に対し、溶出後は180℃と高くなっていた。この精練済み平織物を、150℃の温度で中間セットし、さらに液流染色機を用いて下記処方でPH5において、常法により98℃の温度で60分間染色した。

[0089] Cibacet Black EL-FGL 7%owf(チバスペシャリティケミカルズ株式会社 製)

染色後は、下記条件でRC洗浄を行った。

[0090] 炭酸ナトリウム 1g/l

ハイドロサルファイト 2g/l

ソフタノールEP12030(日本触媒株式会社 製) 0.2g/l

得られた染色布を分解し、糸物性を測定したところ、強度は1.5cN/dtex、初期引張抵抗度は39cN/dtexで、平均繊維直径は21 μ mであった。また、織度CVは4%であった。

[0091] この染色布の引き裂き強力は1300g、20℃65%RHでの吸湿率を調べたところ4%あり、また、150ー170℃設定のアイロンをかけても、テカリや融着は見られなかった。

[0092] この染色布は、光沢があり軽く、滑り性も良いため衣料用裏地素材として良好な性質を有していた。10人の被験者による官能検査結果を平均した結果、評価は3で、好ましい風合いであった。

[0093] (実施例4)

セルロース混合エステルとして、実施例1の酢酸とプロピオン酸の比率を変え、置換度2.8(アセチル基1.5、プロピオニル基1.3)のセルロースアセテートプロピオネートを得た。1グルコース単位あたりのアシル基の総分子量は139であった。このセルロースアセテート82重量%と、可塑剤としてポリエチレングリコール(分子量600)18重量%を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ペレットを作成した。得られたペレットを紡糸したところ、紡出糸の細化変形性は良好であり、口金には汚れは付着しなかった。また、紡出糸からの発煙は若干認められたが、紡糸糸切れは認められなかった。本組成物の製糸性は良好であった。得られた繊維は、強度が1.3cN/dtex、伸度が28%であった。

[0094] この繊維で筒編みを作成したものを、60℃の温度の水に浸漬し、所定時間攪拌後、引き上げて、水処理前後の重量の変化を調べた結果を図1に示す。重量が減少したのは繊維中に18重量%含まれる可塑剤が溶出したことによるもので、可塑剤は3分以内に含有量の8割以上が除去されていることになる。また、平均繊維直径は30 μm であった。強度は1.5cN/dtexと可塑剤除去前に比べ向上していた。初期引張抵抗度は35cN/dtexであった。

[0095] さらに、可塑剤除去前後のTgを測定したところ、除去前が100℃に対し、除去後のTgは170℃であり、70℃高くなっていた。結果を表1に示す。

[0096] (実施例5)

実施例4で作成したものと筒編みを、非イオン系界面活性剤ソフタノールEP12030を0.5g/l含有する60℃の温度の水処理液に投入し、30分攪拌後の重量の変化を調べた。実施例4で30分処理したサンプルの重量減少率が17.6%であるのに対し、実施例5のサンプルは14.2%で、重量減少が少ないことから、界面活性剤の吸尽が認められた。しかしながら、耐熱性と強度は、実施例4と変わらなかった。結果を表1に示す。

[0097] (比較例2)

実施例4と同じセルロースアセテートプロピオネート70重量%に対し可塑剤としてポリエチレングリコール(分子量800)30重量%を配合したこと以外は、実施例1と同様にして、ペレットを作成し、熔融紡糸により繊維を得た。得られた繊維は、強度が0.6 cN/dtexであり、強度不足から編製が困難であった。この繊維をかせにして、60℃の温度の温水に浸漬し、ゆっくり攪拌しながら30分間可塑剤を除去した後、引き上げて、重量変化を調べたところ、28.2重量%減量していた。可塑剤の除去率は、94%であった。また、平均繊維直径は30 μ mであった。可塑剤除去後の強度は0.7 cN/dtexしかなかった。可塑剤溶出前後のTgを測定したところ、除去前は90℃であるのに対し、除去後は185℃で、95℃上昇していた。得られた繊維の断面をSEMで観察したところ、断面には空孔が発生していた。この繊維を、低強度の糸に合わせて設定されたレピア織機を用いてポリエステルを経糸に対して緯打ちし、平織物を得た。この織物の緯糸引き裂き強力は450gしかなく、手で簡単に裂ける状況で、とても着用に耐えうる強度ではなかった。結果を表1に示す。

[0098] (比較例3)

置換度2.4のセルロースジアセテート70重量%に対し可塑剤としてポリエチレングリコール(分子量600)を30重量%配合したものをペレット化し、実施例1と同様にして熔融紡糸を行った。しかしながら、熔融粘度が高すぎて流動性が悪く紡出糸の細化が起こらず、引き取ることができなかった。そこで、紡糸ドラフトを下げ、実施例1より太繊維の繊維を作成した。強度は0.3 cN/dtexであった。この繊維を用いて、編物を作成しようとしたが、単糸が太すぎるため屈曲部で糸切れが多発し、編物を構成することは困難であった。この繊維をかせ取りし、70℃の温度の温水に2時間浸漬して、可塑剤の除去を行った。処理前後の重量減少率は25.8%で可塑剤の除去率は、86%であった。平均繊維直径は70 μ mであった。得られた繊維の断面を観察したところ、繊維内部に多数の空孔が確認された。また、可塑剤除去後の強度は、0.4 cN/dtexと低く、摩擦に弱いため容易にフィブリル化する状態であった。結果を表1に示す。

(比較例4)

実施例4と同じセルロースアセテートプロピオネート75重量%に対し可塑剤としてポリエチレングリコール(分子量800)25重量%を配合し、実施例1と同様にしてペレットを得た。このペレットを、紡出口に高温高圧の空気流を配して繊維を延伸、開繊させ、シート状に捕集するメルトブロー方式により紡糸した。

[0099] メルトブロー法により得られた不織布を実施例2と同じ処方で可塑剤を除去し、160℃でセットを行い、ポット型の染色機を用いて実施例2と同じ処方で染色した。

[0100] 不織布中の繊維を顕微鏡で観察したところ、繊維の直径は非常にばらつきがあり、繊維度CVは30%と大きく、平均繊維直径は7 μ mであった。

[0101] 染色された不織布の表面は、繊維の繊維度ムラによる色の濃淡があり、均一感に乏しいものであった。さらに、密度の低い不織布であるため、使い捨て製品などには良いものの、一般衣料用として使用できる品位ではなかった。

[0102] [表1]

表 1

	ポリマー	置換度	置換基 総分子 量	可塑剤除去方法	強度 (cN/dtex)	初期引張抵 抗度 (cN/dtex)	平均単繊維 直径 (μ m)	繊維 CV (%)	耐熱性 ($^{\circ}$ C)	T g ($^{\circ}$ C)	繊維断面	その他
実施例 1	CAP	2.6	122	チーズ巻きの糸 から除去	1.6	35	20	3	>180	185	空孔なし	
実施例 2	同上	同上	同上	繊維から除去	1.65	38	19	3	>180	185	空孔なし	
比較例 1	同上	同上	同上	除去せず	1.4	18	22	3	<110	115	空孔なし	耐熱性な し
実施例 3	CAB	2.6	131	布から液流染色 機で除去	1.6	39	21	4	>170	180	空孔なし	風合い良好
実施例 4	CAP	2.8	139	筒編みの糸から 除去	1.5	39	30	3	>160	170	空孔なし	
実施例 5	同上	同上	同上	界面活性剤水溶 液で除去	1.5	39	30	3	>160	170	空孔なし	
比較例 2	同上	同上	同上	かせ状態の糸か ら除去	0.7	30	30	5	>160	170	空孔あり	強力不足
比較例 3	CDA	2.4	103	かせ状態の糸か ら除去	0.4	20	70	5	>180	198	空孔あり	細繊維困難
比較例 4	CAP	2.8	139	不織布から除去	-	-	7	30	>160	170	空孔なし	不織布

CAP: セルロースアセテートプロピオネート

CAB: セルロースアセテートブチレート

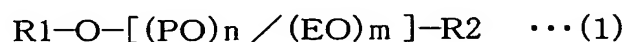
CDA: セルロースジアセテート

産業上の利用可能性

- [0103] 本発明により、バイオマス系材料であるセルロースを原料とするセルロース混合エステルを主成分とする耐熱性を有する繊維を含有する布帛が得られる。本発明で得られたセルロース混合エステル繊維を含有する布帛は、光沢と鮮明性を活かしたファッション衣料分野に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [1] ガラス転移温度 T_g が 160°C 以上であり、強度が $1.3\text{--}4\text{cN/dtex}$ であるセルロース混合エステル繊維を少なくとも一部に含有する衣料用布帛。
- [2] 該セルロース混合エステル繊維の初期引張抵抗度が $30\text{--}100\text{cN/dtex}$ であることを特徴とする請求項1に記載の衣料用布帛。
- [3] 該セルロース混合エステル繊維の単糸繊度CVが10%以下であることを特徴とする請求項1に記載の衣料用布帛。
- [4] 該セルロース混合エステル繊維の平均単繊維直径が $5\text{--}50\mu\text{m}$ の繊維であることを特徴とする請求項1に記載の衣料用布帛。
- [5] 該セルロース混合エステル繊維中の可塑剤の含有量がセルロース混合エステル繊維重量の0 $\text{--}1.0$ 重量%であることを特徴とする請求項1に記載の衣料用布帛。
- [6] 該セルロース混合エステル繊維の平均単繊維直径が $10\text{--}50\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載の衣料用布帛。
- [7] 該セルロース混合エステルの1グルコースあたりのアシル基部分の総分子量が120 $\text{--}140$ であり、置換度が2.6 $\text{--}2.8$ であることを特徴とする請求項1に記載の衣料用布帛。
- [8] セルロース混合エステル70 $\text{--}95$ 重量%と、水溶性可塑剤5 $\text{--}20$ 重量%を少なくとも含む組成物を、熔融紡糸法によって $5\text{--}50\mu\text{m}$ の繊維とした後、布帛の形態に成形した後および／または成形する前の段階で、水系処理によって該可塑剤を繊維から溶出することを特徴とするセルロース混合エステル繊維を少なくとも一部に含有する衣料用布帛の製造方法。
- [9] 該水溶性可塑剤が、下記一般式(1)で示されるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレン -- プロピレン)グリコールおよびこれらの末端封鎖ポリマーからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項8記載の衣料用布帛の製造方法。

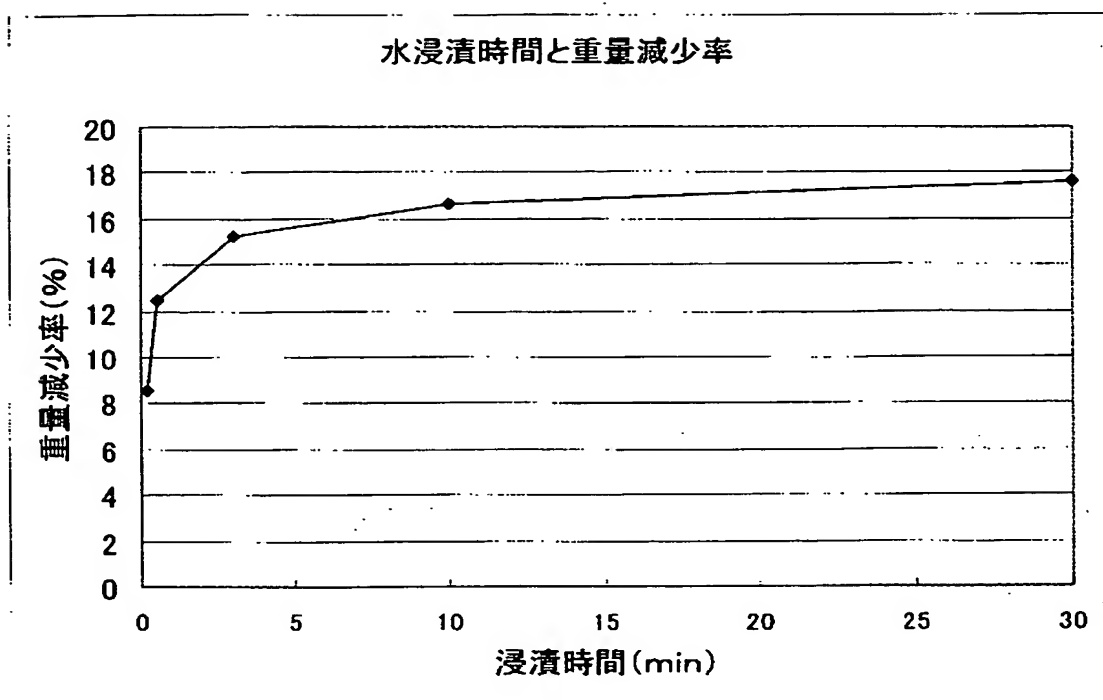


(式中、R1とR2は、H、アルキル基およびアシル基からなる群から選ばれた同一または異なる基を表す。nとmは、0以上100以下の整数であり、次式 $4 \leq n+m \leq 100$ を

満足する。／はランダム共重合またはブロック共重合した構造であることを示すが、n またはmが0の場合にはホモポリマーを示す。Eは CH_2-CH_2 を表し、Pは $\text{CHCH}_3-\text{CH}_2$ を表す。)

- [10] 該可塑剤を除去した後のセルロース混合エステル繊維のガラス転移点Tgが、可塑剤除去前に比べて60℃以上高くなることを特徴とする請求項8に記載のセルロース混合エステル繊維を少なくとも一部に含有する衣料用布帛の製造方法。
- [11] 該可塑剤を除去した後のセルロース混合エステル繊維の強度が、可塑剤除去前の繊維の強度に比べて0.2cN/dtex以上高くなることを特徴とする請求項8に記載の衣料用布帛の製造方法。
- [12] 5分以内の水系処理によって、繊維中の可塑剤含有量の70%以上が除去されることを特徴とする請求項9に記載の衣料用布帛の製造方法。
- [13] 精練剤を含有しない水系の処理液により可塑剤を除去した後に、精練剤を含有する処理液により処理を行うことを特徴とする請求項9に記載の衣料用布帛の製造方法。
- [14] 繊維を布帛に形成した後に水系処理を施して可塑剤を除去することを特徴とする請求項9に記載の衣料用布帛の製造方法。
- [15] 得られた布帛が、請求項1に記載の衣料用布帛であることを特徴とする請求項8に記載の衣料用布帛の製造方法。

[図1]



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D01F2/28, D06M11/06, D04B1/14, D03D15/00//D06M101:08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F2/28, D06M11/06, D04B1/14, D03D15/00//D06M101:08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-27378 A (Toray Industries, Inc.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claims; Par. Nos. [0017], [0064] (Family: none)	1-7 8-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 June, 2005 (27.06.05)

Date of mailing of the international search report
12 July, 2005 (12.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ D01F2/28, D06M11/05, D04B1/14, D03D15/00 // D06M101:08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ D01F2/28, D06M11/05, D04B1/14, D03D15/00 // D06M101:08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A.	JP 2004-27378 A(東レ株式会社)2004.01.29 特許請求の範囲、段落【0017】、【0064】 (ファミリーなし)	1-7 8-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.06.2005

国際調査報告の発送日

12.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

4S

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

THIS PAGE BLANK (USPTO)